

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-72862

(43)公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 C 1/12

G 0 3 C 1/12

1/28

1/28

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 28 頁)

(21)出願番号 特願平9-233566

(22)出願日 平成9年(1997) 8月29日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 日置 孝徳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

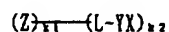
(57)【要約】

【課題】高感度なハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1つを含有するハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(1)

【化1】



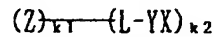
式(1)中、Zはハロゲン化銀吸着基、または光吸収基を表す。Lは少なくとも1つの炭素原子、窒素原子、硫黄原子、または酸素原子を含む連結基を表す。 $k_1$ 、及び $k_2$ は1、2、3、4を表す。YXは電子共与基を構成する部分構造からなる。但し、1) YXは0から1.4vの間の酸化電位を持つ。2) Xは電子供与基である。3) Yは水素原子以外の脱離基を表し、YXの酸化体は結合が解裂しラジカルX・と脱離基Yを与える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

【化1】



式(I)中、Zはハロゲン化銀吸着基、または光吸収基を表す。Lは少なくとも1つの炭素原子、窒素原子、硫黄原子、または酸素原子を含む連結基を表す。 $k_1$ 、及び $k_2$ は1、2、3、4を表す。YXは電子共与基を構成する部分構造からなる。但し、1) YXは0から1.4Vの間の酸化電位を持つ。2) Xは電子供与基である。3) Yは水素原子以外の脱離基を表し、YXの酸化体は結合が解裂しラジカルX・と脱離基Yを与える。

【請求項2】 下記一般式(I)で表される化合物以外の増感色素で分光増感されたことを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、さらに詳しくは、高感度で被りが少なく保存性に優れたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化のために、多大の努力がなされてきた。また、特に分光増感されたハロゲン化銀写真感光材料の高感度化が強く望まれていた。分光増感技術は高感度で色再現性に優れた感光材料を製造する上で極めて重要かつ必須の技術である。分光増感剤は本来ハロゲン化銀写真乳剤が実質的に吸収しない、長波長域の光を吸収しハロゲン化銀に伝達する作用を有している。従って、分光増感剤による光補足量の増加は写真感度を高めるのに有利となる。このため、ハロゲン化銀乳剤への添加量を増加させて、光補足量を高める試みがなされている。しかしながら、ハロゲン化銀への添加量を増加させて、光補足量を高める試みがなされてきた。しかしながら、ハロゲン化銀乳剤への分光増感剤の添加量は最適量を過ぎて添加すれば、かえって大きな減感をもたらす。これは、一般に色素減感と言われるもので、実質的に増感色素による光吸収がないハロゲン化銀固有の感光域において減感を生ずる減少である。色素減感が大きいと分光増感効果はあるのに総合的な感度は低くなってしまふ。換言すれば、色素減感が減少すれば、その分だけ分光感度が上昇する。従って分光増感技術において、色素減感の改善は大きな課題である。

【0003】 また、谷忠昭(T. Tani)等著、ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー (Journal of Physica

2

l Chemistry) 94巻、1298ページ(1990年)に記載されているように、-1.25Vより貴な還元電位を持つ増感色素は分光増感の相対量子収率が低いことが知られている。このような色素の分光増感の相対量子収率を高めるために、“ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス”(The Theory of the Photographic Process) 259-265頁(1966年刊)に記載されているような正孔捕獲による強色増感が提案されている。

【0004】 上記の減感を解消するための強色増感剤としては、増感色素よりも卑な酸化電位を持つ化合物を併用すればよい。例えば、米国特許第2,313,922号、同2,075,046号、同2,448,858号、同2,680,686号、英国特許第1,230,449号、ベルギー特許第771,168号などが知られている。しかし、これらによる高感度化効果は不十分であり、さらなる高感度化が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、高感度で被りが少なく、保存安定性に優れたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

【0006】

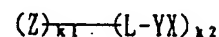
【課題を解決するための手段】 本発明の課題は鋭意研究を行なった結果、下記的手段によって達成することができた。すなわち、

【0007】 (1) 下記一般式(I)で表される化合物のうち少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

【0008】

【化2】



【0009】 式(I)中、Zはハロゲン化銀吸着基、または光吸収基を表す。Lは少なくとも1つの炭素原子、窒素原子、硫黄原子、または酸素原子を含む連結基を表す。 $k_1$ 、 $k_2$ は1、2、3、4を表す。YXは電子共与基を構成する部分構造からなる。但し、1) YXは0から1.4Vの間の酸化電位を持つ。2) Xは電子供与基である。3) Yは水素原子以外の脱離基を表し、YXの酸化体は結合が解裂しラジカルX・と脱離基Yを与える。

(2) 下記一般式(I)で表される化合物以外の増感色素で分光増感されたことを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下に本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0011】 以下に本発明に使用する化合物について詳細に説明する。Zとして表される光吸収基は、いかなるメチン色素でも良いが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色

3

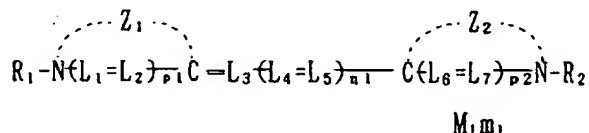
素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F. M. Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スベシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。シアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5、340、694号第21、22頁の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているものが好ましい。

【0012】Zでしめされる光吸収基のうち好ましくは、下記一般式(II)、一般式(III)、一般式(IV)又は一般式(V)から選ばれた化合物であると

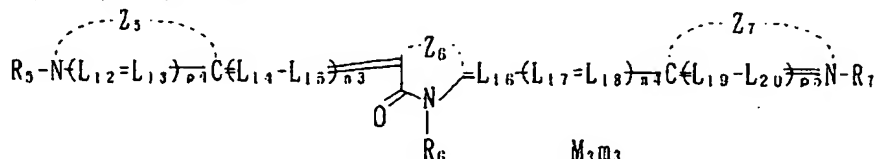
一般式(II)

【0013】

【化3】



【0014】式(II)中、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、及び $L_7$ はメチン基を表す。 $p_1$ 、及び $p_2$ は0又は1を表す。 $n_1$ は0、1、2、又は3を表す。 $Z_1$ 及び $Z_2$ は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $M_1$ は電荷均衡対イオンを表し、 $m_1$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 $R_1$ 及び $R_2$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、及び $L_7$



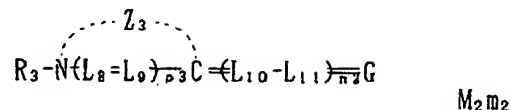
【0020】式(IV)中、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、 $L_{17}$ 、 $L_{18}$ 、 $L_{19}$ 、及び $L_{20}$ はメチン基を表す。 $p_4$ 及び $p_5$ は0又は1を表す。 $n_3$ 及び $n_4$ は0、1、2、又は3を表す。 $Z_5$ 、 $Z_6$ 及び $Z_7$ は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $M_3$ は電荷均衡対イオンを表し、 $m_3$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 $R_5$ 、 $R_6$ 、及び $R_7$ はアルキル基、アリール基、又は複素環

4

のうち少なくとも1つはL-YXで置換されている。  
一般式(III)

【0015】

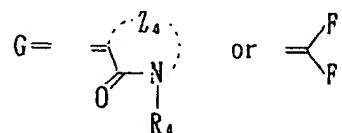
【化4】



【0016】式(III)中、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、及び $L_{11}$ はメチン基を表す。 $p_3$ は0又は1を表す。 $n_2$ は0、1、2、又は3を表す。 $Z_3$ は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $R_3$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $M_2$ は電荷均衡対イオンを表し、 $m_2$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 $G$ は下記で表される。

【0017】

【化5】



【0018】 $Z_4$ は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $R_4$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $F$ 、及び $F'$ は、各々独立してシアノ基、エステル基、アシル基、カルバモイル基、又は、アルキルスルホニル基を表す。但し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $F$ 、及び $F'$ のうち少なくとも1つはL-YXで置換されている。

一般式(IV)

【0019】

【化6】

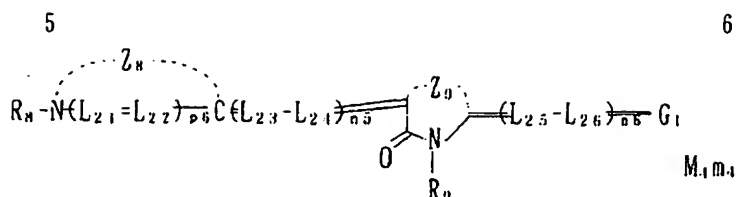
基を表す。但し、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $Z_5$ 、 $Z_6$ 、 $Z_7$ 、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、 $L_{17}$ 、 $L_{18}$ 、 $L_{19}$ 、及び $L_{20}$ のうち少なくとも1つはL-YXで置換されている。

一般式(V)

【0021】

【化7】

50



【0022】式(V)中、 $L_{21}$ 、 $L_{22}$ 、 $L_{23}$ 、 $L_{24}$ 、 $L_{25}$ 、及び $L_{26}$ はメチン基を表す。 $p_6$ は0又は1を表す。 $n_5$ 及び $n_6$ は0、1、2、又は3を表す。 $Z_8$ 、及び $Z_9$ は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $M_4$ は電荷均衡対イオンを表し、 $m_4$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上4以下の数を表す。 $R_8$ 、及び $R_9$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $G_1$ はGと同義である。但し、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $Z_8$ 、 $Z_9$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{22}$ 、 $L_{23}$ 、 $L_{24}$ 、 $L_{25}$ 、 $L_{26}$ 、及び $G_1$ のうち少なくとも1つは $-YX$ で置換されている。

【0023】一般式 (I I)、(I I I)、(I V)、及び (V) のうち、好ましくは (I I) である。

【0024】一般式 (I I)、(I I I)、(I V)、及び (V) において、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_7$ 、及び  $Z_8$  で表される 5 又は 6 員の含窒素複素環としては、

【0025】チアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば3, 3-ジメチルインドレニン）、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ〔4, 5-b〕キノキサリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

【0026】好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核およびキノリン核であり、さらに好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。特に、好ましくはベンゾオキサゾール核である。

【0027】 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_7$ 、及び $Z_8$ 上の置換基をVとすると、Vで示される置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素、碘素、フッ素）、メルカプト基、シアノ基、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数1から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、モルホリノカルボニル）、炭素数0から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のスルファモイル基（例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ピペリジノスルホニル）、ニトロ基、炭素数

1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 10、さらに好ましくは炭素数 1 から 8 のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ）、炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 12、さらに好ましくは炭素数 6 から 10 のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ）、

【0028】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ）、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニル基（例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、ベンゼンスルホニルなど）、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルフィニル基（例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル）、炭素1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなど）、

【0029】アミノ基、炭素1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8の置換アミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ）、炭素数0から15、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数3から6のアンモニウム基（例えばトリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基）、炭素数0から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のヒドラジノ基（例えばトリメチルヒドラジノ基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のウレイド基（例えばウレイド基、N、N-ジメチルウレイド基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のイミド基（例えばスクシンイミド基）、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8のアルキルまたはアリールチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、カルボキシエチルチオ、スルホブチルチオ、フェニルチオなど）、炭素2から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8

7

のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル）、炭素6から20、好ましくは炭素数6から12、さらに好ましくは炭素数6から8のアリーロキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、

【0030】炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル）、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の置換アルキル基（ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、また、ここでは好ましくは炭素数2から18、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数3から5の不飽和炭化水素基（例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基）も置換アルキル基に含まれることにする。）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10の置換または無置換のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3、5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル）、

【0031】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から6の置換されても良いヘテロ環基（例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル）が挙げられる。また、ベンゼン環、ナフタレン環やアントラセン環が縮合した構造をとることもできる。さらに、これらの置換基上にさらにVが置換していても良い。

【0032】 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、及び $Z_7$ 上の置換基として好ましいものは上述のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、シアノ基、スルホニル基、及びベンゼン環縮合であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アシル基、スルホニル基、及びベンゼン環縮合であり、特に好ましくはメチル基、フェニル基、メトキシ基、塩素原子、臭素原子、沃素原子、及びベンゼン環縮合である。最も好ましくは、フェニル基、塩素原子、臭素原子、沃素原子である。

【0033】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、および $R_9$ はそれぞれアルキル基、アリール基、複素環基を表し、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基（例えば前述の $Z_1$ などの置換基として挙げたVが置

8

換した複素環基が挙げられる。好ましくはアラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（例えばアリル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば2-フェノキシエチル、2-（1-ナフトキシ）エチル）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（例えば3-フェノキシカルボニルプロピル）、アシルオキシアルキル基（例えば2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（例えば2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（例えば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えばN、N-ジメチルカルバモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-〔3-スルホプロポキシ〕エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基（例えば、スルホプロペニル基）、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば2-（ピロリジン-2-オン-1-イル）エチル、テトラヒドロフルフリル）、アルキルスルホニルカルバモイルメチル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基））、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の無置換アリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から10、さらに好ましくは炭素数6から8の置換アリール基（例えば前述の $Z_1$ などの置換基として挙げたVが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基などが挙げられる。）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の無置換複素環基（例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-（1,3,5-トリアゾリル）、3-（1,2,4-トリアゾリル）、5-テトラゾリル）、炭素数1から20、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数4から8の置換複素環基（例えば前述の $Z_1$ などの置換基として挙げたVが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基などが挙

9

げられる。)が挙げられる。

【0034】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、および $R_9$ のアルキル基として好ましくは、上述の無置換アルキル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、スルホアルケニル基、無置換アルキル基、無置換アリール基、無置換複素環基であり、さらに好ましくはメチル、エチル、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、フェニル、2-ピリジル、2-チアゾリルである。

【0035】 $Z_4$ は酸性核を形成するために必要な原子群を表すが、いかなる一般のメロシアニン色素の酸性核の形をとることもできる。ここでいう酸性核とは、例えばジェイムス(James)編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」(The Theory of the Photographic Process)第4版、マクミラン出版社、1977年、198頁により定義される。具体的には、米国特許第3,567,719号、第3,575,869号、第3,804,634号、第3,837,862号、第4,002,480号、第4,925,777号、特開平3-167546号などに記載されているものが挙げられる。酸性核が、炭素、窒素、及びカルコゲン(典型的には酸素、硫黄、セレン、及びテルル)原子からなる5員又は6員の含窒素複素環を形成するとき好ましく、次の核が挙げられる。2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3,5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1,3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1,1-ジオキサイド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5,7-ジオキソ-6,7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、3,4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1,3-ジオキサ-4,6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2,4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1,2-a]ピリミジン-1,3-ジオン、ピラゾロ[1,5-b]キナゾロン、ピラゾロ[1,5-a]ベンゾイミダゾール、ピラゾロピリドン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-2,4-ジオン、3-オキソ-2,3-ジヒドロベンゾ[d]チオフエン-1,1-ジオキサイド、3-ジシアノメチン-2,3-ジヒドロベンゾ[d]チオフエン-1,1-ジオキサイドの核。

10

【0036】 $Z_4$ として好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンである。

【0037】 $Z_6$ 、及び $Z_9$ によって形成される5員又は6員の含窒素複素環は、 $Z_4$ によって表される複素環からオキソ基、又はチオオキソ基を除いたものである。好ましくはヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオオキソ基を除いたものであり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、又はチオオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは2または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、又はチオオキソ基を除いたものである。

【0038】F、及びF'としては、シアノ基、エステル基(例えば、エトキシカルボニル、メトキシカルボニル)、アシル基、カルバモイル基、又はアルキルスルホニル基(例えば、エチルスルホニル、メチルスルホニル)が挙げられる。

【0039】 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ 、 $L_9$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、 $L_{17}$ 、 $L_{18}$ 、 $L_{19}$ 、 $L_{20}$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{22}$ 、 $L_{23}$ 、 $L_{24}$ 、 $L_{25}$ 、及び $L_{26}$ はそれぞれ独立にメチン基を表す。 $L_1 \sim L_{26}$ で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば置換もしくは無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキル基(例えばメチル、エチル、2-カルボキシエチル)、置換もしくは無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリール基(例えばフェニル、o-カルボキシフェニル)、置換もしくは無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、さらに好ましくは炭素数6から10の複素環基(例えばN、N-ジエチルバルビツール酸基)、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素、沃素)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ)、炭素数1から15、好ましくは炭素数

11

1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基（例えばフェニルチオ）、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から10のアミノ基（例えば、N、N-ジフェニルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジノ）などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、あるいは $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ 、 $Z_5$ 、 $Z_6$ 、 $Z_7$ 、 $Z_8$ 、 $Z_9$ 等と共に環を形成することもできる。

【0040】 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_5$ として好ましくは0、1、2であり、さらに好ましくは0、1であり、特に好ましくは1である。 $n_4$ 、 $n_6$ として好ましくは0、1であり、さらに好ましくは0である。 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 、 $n_5$ 、 $n_6$ が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

【0041】 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 及び $M_4$ は色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン( $H^+$ )、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1,3-ベンゼンスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。例えば、本発明では、スルホ基を $SO_3^-$ と表記しているが、対イオンとして水素イオンを持つときは $SO_3H$ と表記することも可能である。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、及び $m_4$ は電荷を均衡させるのに必要な数を表し、分子内で塩を形成する場合に0である。 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ 、 $p_4$ 、 $p_5$ 及び $p_6$ はそれぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0042】Zとして表されるハロゲン化銀吸着基はいかなるものでも良いが、好ましくは窒素原子、硫黄原

12

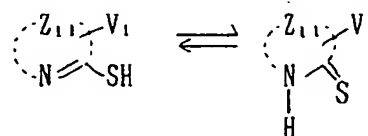
子、リン原子、セレン原子、又はテルル原子のうち少なくとも1つを含む。これらは、銀配位子、カチオン性界面活性剤であっても良い。銀配位子は、硫黄酸、又はセレンやテルルの類似体、窒素酸、チオエステル、又はセレンやテルルの類似体、リン、チオアミド、セレンアミド、テルルアミド、炭素酸などからなる。酸化合物は、好ましくは酸解離定数pKaが5以上14以下である。より好ましくは、銀配位子はハロゲン化銀への吸着を促進する。硫黄酸としては、銀イオンと銀メルカプタン、又は複塩を作る、メルカプタン、又はチオールが好ましい。安定なC-S結合を持つチオールは、スルフィドイオンブレイカーではなく、銀への吸着基として使用される。“ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス”（The Theory of the Photographic Process）32-34頁（1977年刊）

$R''-SH$ 、 $R'''-SH$ 構造を持つ置換又は無置換のアルキル及びアリールチオール、及びセレン、及びテルルの類似体を使用される。 $R''$ は脂肪族、芳香族、又は複素環基であり、ハロゲン、酸素、硫黄、窒素原子を含む基で置換されているかもしれない。 $R'''$ は脂肪族、芳香族、又は複素環基であり、スルホニル基で置換されている。これは、チオスルホン酸基を表す。

【0043】酸素原子、硫黄原子、テルル原子、又は窒素原子を含む複素環チオールは、より好ましい。次の一般式(XI)で表される。

【0044】

【化8】



【0045】式中、 $Z_{10}$ は1つ以上のヘテロ原子（例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレンウム原子、テルリウム原子）を含む好ましくは5又は6員の複素環をあらわし、ベンゾ縮環、又はナフト縮環していても良い。 $V_1$ は水素原子、又は1価の置換基を表す。チオール基と共役した窒素原子の存在はメルカプタン( $-N=C-SH$ )、及びチオアミド( $-NH-C=S$ )の間に互変異性がある。米国特許のトリアゾリウムチオレートは互変異性化できないが、活性な銀配位子である、メソイオン化合物に関係している。本発明で用いられる好ましい複素環チオール銀配位子は、メルカプトテトラゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプロベンゾチアジアゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトピリミジン、メルカプトトリアジン、フェニルメルカプトテトラゾール、1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレート、及び1-メチル、4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオレートである。

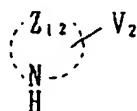
13

【0046】脱プロトン化する窒素酸は銀イオン配位子として役立つ。多くの窒素酸は、1つ、又は2つの窒素原子、又は硫黄原子、又はセレンウム、又はテルリウム原子からなる、5又は6員の複素環である。例えば、下記一般式(XII)、(XIII)、(XIV)で表される。

一般式(XII)

【0047】

【化9】

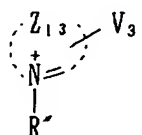


【0048】式中、 $Z_{12}$ は1つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレンウム原子、テルリウム原子)を含む好ましくは5又は6員の複素環をあらわし、ベンゾ縮環、又はナフト縮環していても良い。 $V_2$ は水素原子、又は1価の置換基を表す。

一般式(XIII)

【0049】

【化10】

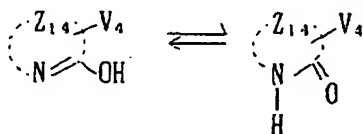


【0050】式中、 $Z_{13}$ は1つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレンウム原子、テルリウム原子)を含む好ましくは5又は6員の複素環をあらわし、ベンゾ縮環、又はナフト縮環していても良い。 $V_3$ は水素原子、又は1価の置換基を表す。 $R'$ は脂肪族、芳香族、又は複素環基であり、ハロゲン、酸素、硫黄、窒素原子を含む基で置換されていても良い。

一般式(XIV)

【0051】

【化11】



【0052】式中、 $Z_{14}$ は1つ以上のヘテロ原子(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セレンウム原子、テルリウム原子)を含む好ましくは5又は6員の複素環をあらわし、ベンゾ縮環、又はナフト縮環していても良い。 $V_4$ は水素原子、又は1価の置換基を表す。

【0053】複素環窒素酸のうち好ましいものは、アゾール、プリン、ヒドロキシアザインデン、イミド、などであり米国特許第2,857,274号に記載されている。最も好ましいものはウラシル、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、アデニン、ロダニン、及び1,3,3a,7-テ

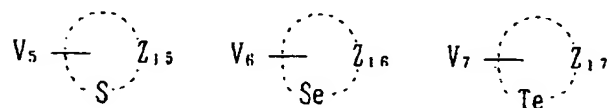
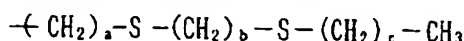
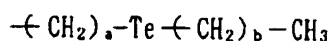
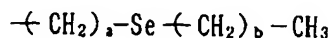
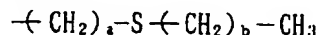
14

ラザインデン(例えば、5-ブromo-4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン)

【0054】環式、及び非環式チオエステルと、これらのセレン、テルル類似体として好ましいものは、米国特許第5,246,827号に記載されている。好ましい構造は次の式によって与えられる。

【0055】

【化12】



【0056】式中、 $a=1$ から30、 $b=1$ から30、 $c=1$ から30。但し、 $a+b+c$ は30以下である。

$Z_{15}$ 、 $Z_{16}$ 、及び $Z_{17}$ は5から18員環、好ましくは5から8員環を形成する。これらは、1つ以上の硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を含んで含んでいても良い。これらの中で、特に好ましいものは、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_3$ 、1,10-ジチア-4,7,13,16-テトラオキサシクロオクタデカン、 $-CH_2CH_2SeCH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2TeCH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_3$ 、チオモルホリンである。

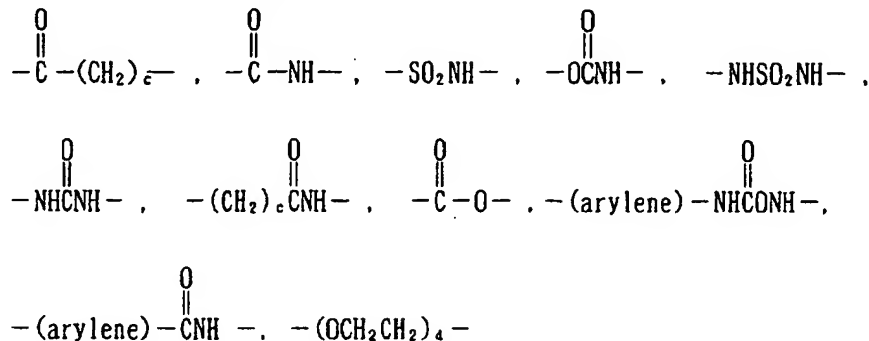
【0057】ハロゲン化銀に対する活性な配位子であるリンは良く使われる。好ましい、リン化合物は $(R')$  $_3P$ で表される。 $R$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基であり、ハロゲン、酸素、硫黄、又は窒素原子で置換されていても良い。特に好ましくは、 $P(CH_2CH_2CN)_3$ 、及び $m$ -スルホフェニルジメチルホスフィンである。 $R''$ は脂肪族、芳香族、又は複素環基であり、スルホニル基で置換されている。これは、チオスルホン酸基を表す。以下に、 $L-YX$ について詳細に説明する。 $X$ の酸化電位は好ましくは $-0.7V$ よりも卑である場合である。

【0058】 $L$ は2価の連結基、又は単結合を表す。この連結基は、好ましくは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子又は原子団からなる。好ましくは、アルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン)、アリーレン基(例えば、フェニレン、ナフチレン)、アルケニレン基(例えば、エチニレン、プロベニレン)、アルキニレン基(例えば、エチニレン、プロピニレン)、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、ス



15

ルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-N(Ra)-$  ( $Ra$ は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基を表す。)、複素環2価基 (例えば、6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル基、ピリミジン-2, 4-ジイル基、キノキサリン-2, 3-ジイル基) を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上20以下の2価の連結基を表す。さらに好ましくは、炭素数1以上4以下のアルキレン基 (例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン)、炭素数6以上10以下



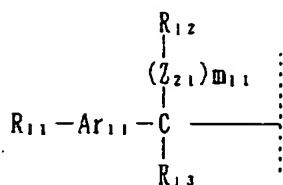
C=1-30、及び d=1-10

【0060】Xとして好ましくは、下記一般式 (XXI)、(XXII)、(XIII)、及び (XXIV) で表される。

一般式 (XXI)

【0061】

【化14】

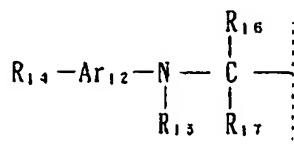


【0062】式 (XXI) 中、 $m_{11}$  は0又は1を表す。 $Z_{21}$  は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。 $Ar_{11}$  は、アリール基、複素環基を表す。 $R_{11}$  は、1価の置換基を表す。 $R_{12}$ 、及び  $R_{13}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。また、 $R_{12}$  と  $R_{13}$ 、 $R_{12}$  と  $Ar_{11}$ 、 $R_{13}$  と  $Ar_{11}$  は共に5から8員環を形成しても良い。

一般式 (XXII)

【0063】

【化15】



【0064】式 (XXII) 中、 $Ar_{12}$  は、アリール基、複素環基を表す。 $R_{14}$  は、ハメットの  $\sigma$  値が-1か

16

下のアリーレン基 (例えば、フェニレン、ナフチレン)、炭素数1以上4以下のアルケニレン基 (例えば、エチニレン、プロベニレン)、炭素数1以上4以下のアルキニレン基 (例えば、エチニレン、プロオビニレン) を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される炭素数1以上10以下の2価の連結基である。具体的には、下記の連結基が好ましく用いられる。

【0059】

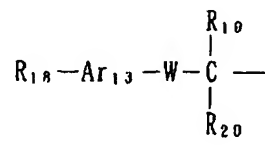
【化13】

ら+1を持つ1価の置換基を表す。 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、及び  $R_{17}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。また、 $R_{15}$  と  $Ar_{12}$ 、 $R_{16}$  と  $Ar_{12}$ 、 $R_{15}$  と  $R_{16}$ 、 $R_{16}$  と  $R_{17}$  は共に5から8員環を形成しても良い。

一般式 (XXIII)

【0065】

【化16】



【0066】式 (XXIII) 中、 $W$  は酸素原子、硫黄原子、又はセレン原子を表す。 $Ar_{13}$  は、アリール基、複素環基を表す。 $R_{18}$  は、アルキル基、カルボキシ基、 $NR_2$ 、 $(OR)_n$ 、又は  $(SR)_n$  を表す。 $n$  は1、2、3である。 $R_{19}$  及び  $R_{20}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。また、 $R_{19}$  と  $Ar_{13}$  は共に5から8員環を形成しても良い。

一般式 (XXIV)

【0067】

【化17】



【0068】式 (XXIV) 中、ring は置換又は無置換の5、6、又は7員の不飽和基を表す。

【0069】一般式 (XXI)、(XXII)、(XXIII)、(XXIV) についてさらに詳細に説明す

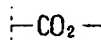
17

る。Ar<sub>11</sub>、Ar<sub>12</sub>、Ar<sub>13</sub>で表されるアリール基としては好ましくは、フェニル、ナフチル、フェナンスリル、アンスリル、複素環基として好ましくは、ピリジン、インドール、ベンゾイミダゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールなどが挙げられる。R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>は水素原子、アルキル基（例えば、メチル、エチル）、アリール基（例えば、フェニル）、又は複素環基（例えば、ピリジン、ベンゾチアゾール）であり、これらは前述のVで置換されていても良い。R<sub>14</sub>は、ハメットのσ値が-1から+1、より好ましくは-0.7から+0.7を持つ1価の置換基を表す。例えば、R、OR、SR、ハロゲン、CHO、C(O)R、COOR、CONR<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>R、SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>R、SOR、C(S)R、などが挙げられる。（ここでのRは脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す）。式(XXIV)中、ringは置換又は無置換の5、6、又は7員の不飽和基を表すが、好ましくは複素環基である。Yとして好ましくは一般式(XXXI)、(XXXII)、(XXXIII)で表される。

一般式(XXXI)

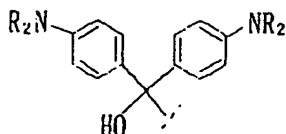
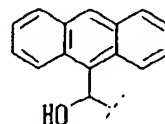
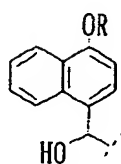
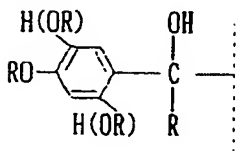
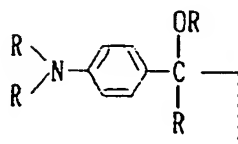
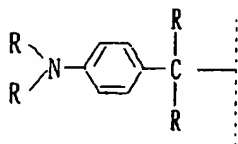
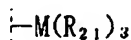
【0070】

【化18】



【0071】一般式(XXXII)

【化19】



【0079】

18

【0072】式(XXXI)中、MはSi、Sn、またはGeを表す。R<sub>21</sub>はアルキル基を表す。

一般式(XXXIII)

【0073】

【化20】

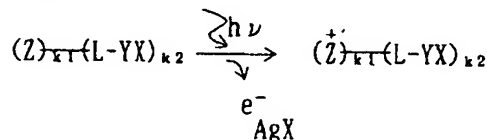


【0074】式(XXXIII)中、Ar<sub>14</sub>はアリール基を表す。MはSi、Sn、またはGeを表す。R<sub>21</sub>はアルキル基を表す。

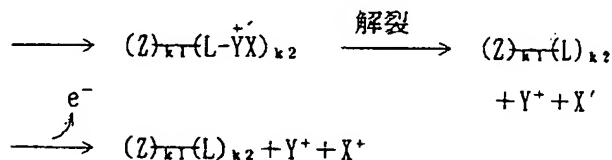
【0075】本発明の一般式(I)で表される化合物は、下記に示したような機構で1光子を吸収し2光子を発生することができ、高感度化に寄与する。

【0076】

【化21】



20

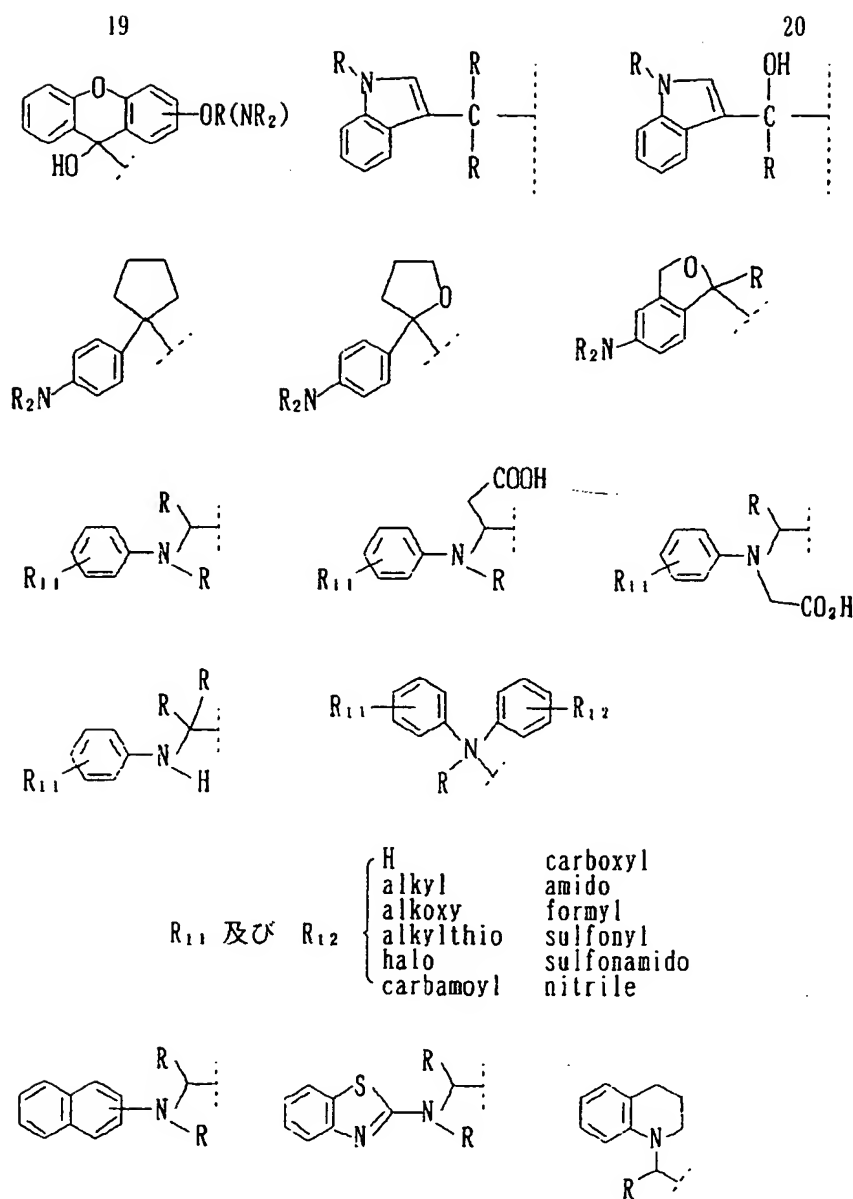


【0077】次にXの具体例を示すが、これにより本発明が制限されるわけではない。

【0078】

【化22】

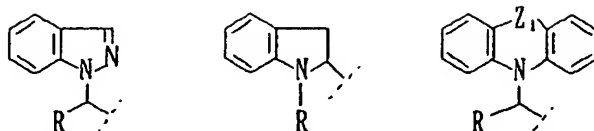
【化23】



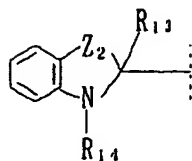
【0080】

【化24】

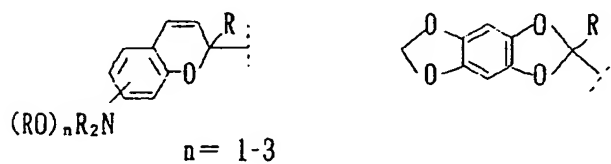
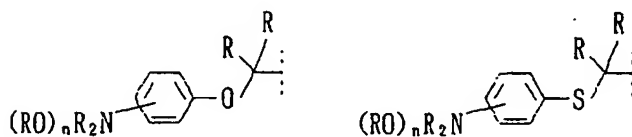
21



$Z_1 = \text{a covalent bond, S, O, Se, NR, CR}_2, \text{CR}=\text{CR, or CH}_2\text{CH}_2.$



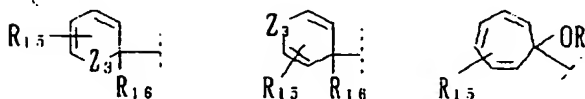
$Z_2 = \text{S, O, Se, NR, CR}_2, \text{CR}=\text{CR, R}_{13} = \text{alkyl, substituted alkyl or aryl, and R}_{14} = \text{H, alkyl, substituted alkyl or aryl.}$



【0081】

【化25】

30



$Z_3 = \text{O, S, Se, NR}$

$R_{15} = \text{R, OR, NR}_2$

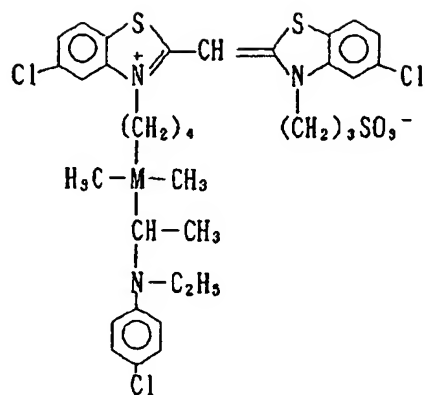
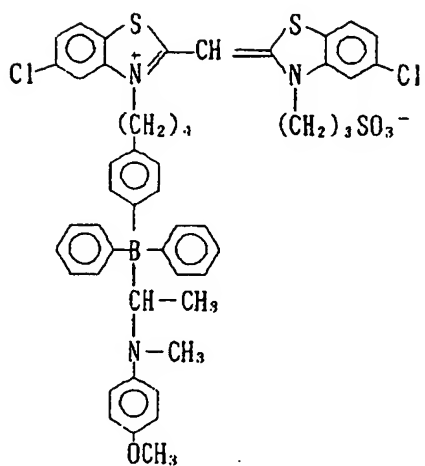
$R_{16} = \text{alkyl, substituted alkyl}$

【0082】以下に本発明の一般式（I）で表される化合物の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるわけではない。

【0083】

【化26】

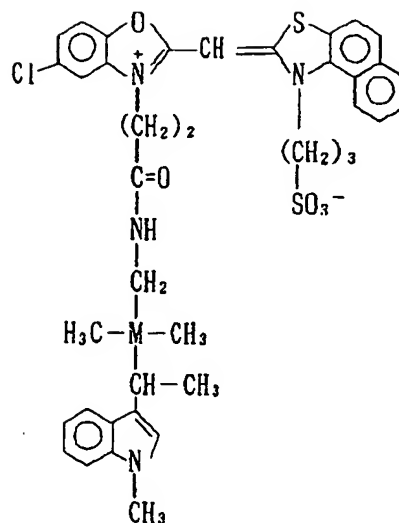
23

(1)  $M=Si$ (2)  $M=Sn$ (3)  $M=Ge$ 

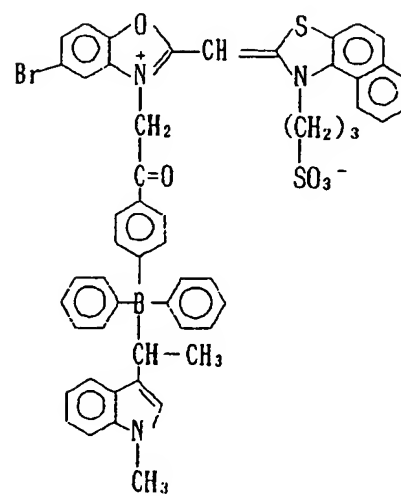
【0084】

【化27】

24

(5)  $M=Si$ (6)  $M=Sn$ (7)  $M=Ge$ 

(8)

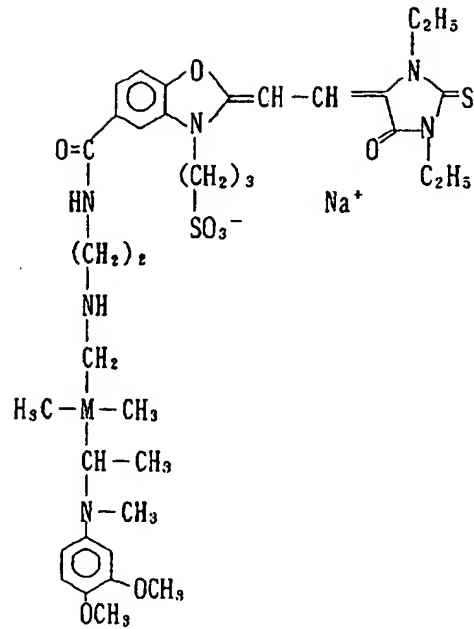


【0085】

【化28】

25

26

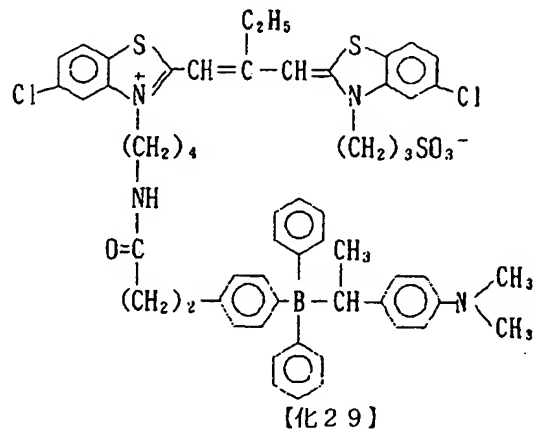


(9) M=Si

(10) M=Sn

(11) M=Ge

(12)

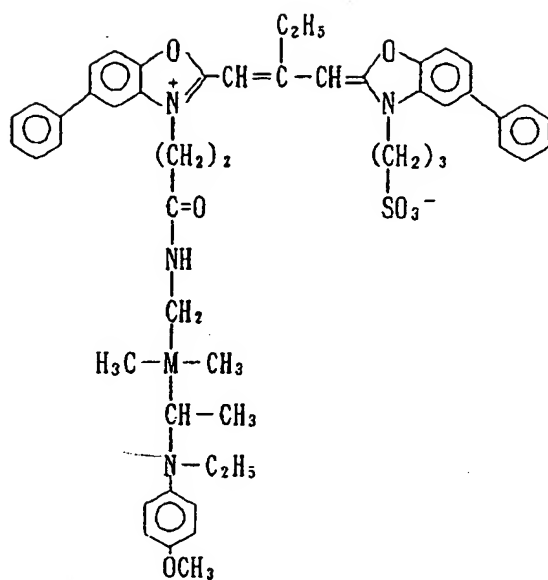


【0086】

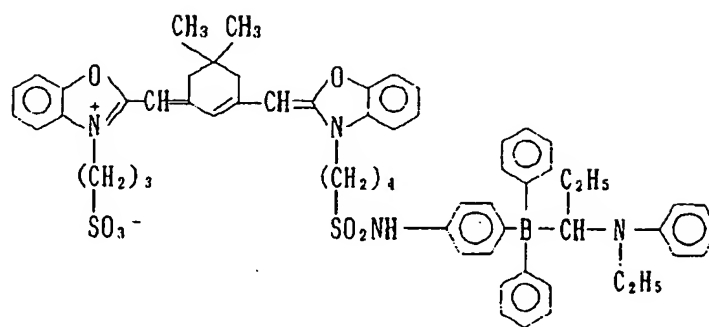
【化29】

27

28

(13)  $M=Si$ (14)  $M=Sn$ (15)  $M=Ge$ 

(16)

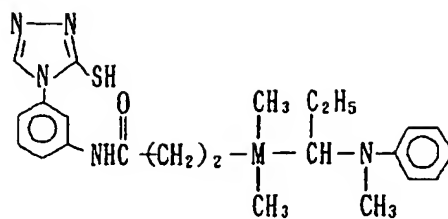
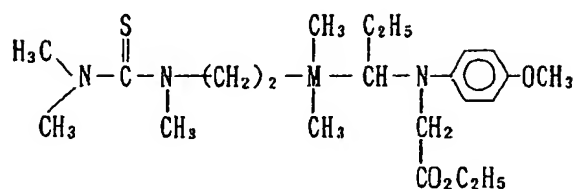


【0087】

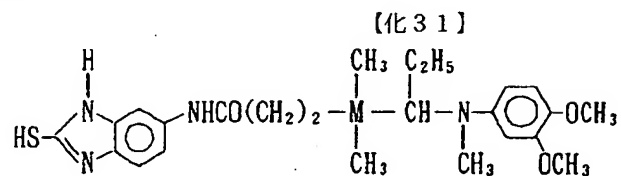
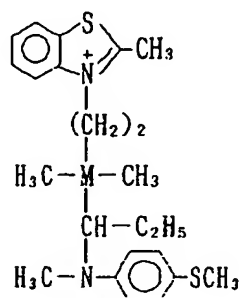
30 【化30】

29

30

(51)  $M=Si$ (52)  $M=Sn$ (53)  $M=Ge$ (54)  $M=Si$ (55)  $M=Sn$ (56)  $M=Ge$ 

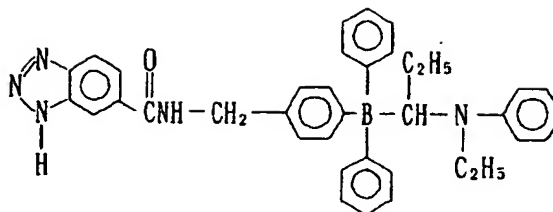
[ 0 0 8 8 ]

(57)  $M=Si$ (58)  $M=Sn$ (59)  $M=Ge$ (60)  $M=Si$ (61)  $M=Sn$ (62)  $M=Ge$ 

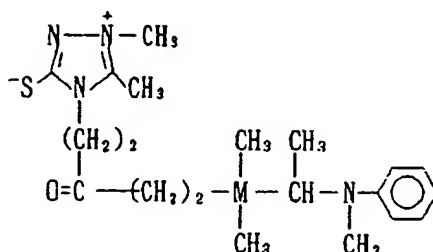
[ 0 0 8 9 ]

[ 化 3 2 ]



31  
(63)

32



(64) M=Si

(65) M=Sn

(66) M=Ge

【0090】本発明の一般式 (I) で表される Z は、エ  
フ・エム・ハーマー (F. M. Harmer) 著「ヘテロサイクリッ  
ク・コンパウンズ・シアニンダイズ・アンド・リレイテ  
イド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds-Cyanine  
Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・  
アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社・ニューヨー  
ク、ロンドン、1964 年刊、デー・エム・スターマー  
(D. M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ  
・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック  
・ケミストリー (Heterocyclic Compounds-Special topi  
cs in heterocyclic chemistry)」、第 18 章、第 14  
節、第 482 から 515 頁、ジョン・ウィリー・アンド  
・サンズ (John Wiley & Sons) 社・ニューヨーク、ロ  
ンドン、1977 年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ  
・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon  
Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977 刊、第 15  
章、第 369 から 422 頁、エルセビア・サイエンス・  
パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Pu  
blishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、又は、米  
国特許第 3, 266, 897 号、ベルギー特許第 67  
1, 402 号、特開昭 60-138548 号、特開昭 5  
9-68732 号、特開昭 59-123838 号、特公  
昭 58-9939 号、特開昭 59-137951 号、特  
開昭 57-202531 号、特開昭 57-164734  
号、特開昭 57-14836 号、特開昭 57-1163  
40 号、米国特許第 4, 418, 140 号、特開昭 58  
-95728 号、特開昭 55-79436 号、OLS  
2, 205, 029 号、OLS 1, 962, 605 号、  
特開昭 55-59463 号、特公昭 48-18257  
号、特公昭 53-28084 号、特開昭 53-4872  
3 号、特公昭 59-52414 号、特開昭 58-217

20 928 号、特公昭 49-8334 号、米国特許第 3, 5  
98, 602 号、米国特許第 887, 009 号、英国特  
許第 965, 047 号、ベルギー特許第 737809  
号、米国特許第 3, 622, 340 号、特開昭 60-8  
7322 号、特開昭 57-211142 号、特開昭 58  
-158631 号、特開昭 59-15240 号、米国特  
許 3, 671, 255 号、特公昭 48-34166 号、  
特公昭 48-322112 号、特開昭 58-22183  
9 号、特公昭 48-32367 号、特開昭 60-130  
731 号、特開昭 60-122936 号、特開昭 60-  
117240 号、米国特許 3, 228, 770 号、特公  
昭 43-13496 号、特公昭 43-10256 号、特  
公昭 47-8725 号、特公昭 47-30206 号、特  
公昭 47-4417 号、特公昭 51-25340 号、英  
国特許 1, 165, 075 号、米国特許 3, 512, 9  
82 号、米国特許 1, 472, 845 号、特公昭 39-  
22067 号、特公昭 39-22068 号、米国特許  
3, 148, 067 号、米国特許 3, 759, 901  
号、米国特許 3, 909, 268 号、特公昭 50-40  
665 号、特公昭 39-2829 号、米国特許 3, 14  
8, 066 号、特公昭 45-22190 号、米国特許  
1, 399, 449 号、英国特許 1, 287, 284  
号、米国特許 3, 900, 321 号、米国特許 3, 65  
5, 391 号、米国特許 3, 910, 792 号、英国特  
許 1, 064, 805 号、米国特許 3, 544, 336  
号、米国特許 4, 003, 746 号、英国特許 1, 34  
4, 525 号、英国特許 972, 211 号、特公昭 43  
-4136 号、米国特許 3, 140, 178 号、仏国特  
許 2, 015, 456 号、米国特許 3, 114, 637  
号、ベルギー特許 681, 359 号、米国特許 3, 22  
0, 839 号、英国特許 1, 290, 868 号、米国特

許3, 137, 578号、米国特許3, 420, 670号、米国特許2, 759, 908号、米国特許3, 622, 340号、OLS2, 501, 261号、DAS1, 772, 424号、米国特許3, 157, 509号、仏国特許1, 351, 234号、米国特許3, 630, 745号、仏国特許2, 005, 204号、独国特許1, 447, 796号、米国特許3, 915, 710号、特公昭49-8334号、英国特許1, 021, 199号、英国特許919, 061号、特公昭46-17513号、米国特許3, 202, 512号、OLS2, 553, 127号、特開昭50-104927号、仏国特許1, 467, 510号、米国特許3, 449, 126号、米国特許3, 503, 936号、米国特許3, 576, 638号、仏国特許2, 093, 209号、英国特許1, 246, 311号、米国特許3, 844, 788号、米国特許3, 535, 115号、英国特許1, 161, 264号、米国特許3, 841, 878号、米国特許3, 615, 616号、特開昭48-39039号、英国特許1, 249, 077号、特公昭48-34166号、米国特許3, 671, 255号、英国特許1, 459160号、特開昭50-6323号、英国特許1, 402, 819号、OLS2, 031, 314号、リサーチディスクロージャー13651号、米国特許3, 910, 791号、米国特許3, 954, 478号、米国特許3, 813, 249号、英国特許1, 387, 654号、特開昭57-135945号、特開昭57-96331号、特開昭57-22234号、特開昭59-26731号、OLS2, 217, 153号、英国特許1, 394, 371号、英国特許1, 308, 777号、英国特許1, 389, 089号、英国特許1, 347, 544号、独国特許1, 107, 508号、米国特許3, 386, 831号、英国特許1, 129, 623号、特開昭49-14120号、特公昭46-34675号、特開昭50-43923号、米国特許3, 642, 481号、英国特許1, 269, 268号、米国特許3, 128, 185号、米国特許3, 295, 981号、米国特許3, 396, 023号、米国特許2, 895, 827号、特公昭48-38418号、特開昭48-47335号、特開昭50-87028号、米国特許3, 236, 652号、米国特許3, 443, 951号、英国特許1, 065, 669号、米国特許3, 312, 552号、米国特許3, 310, 405号、米国特許3, 300, 312号、英国特許952, 162号、英国特許952, 162号、英国特許948, 442号、特開昭49-120628号、特公昭48-35372号、特公昭47-5315号、特公昭39-18706号、特公昭43-4941号、特開昭59-34530号などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0091】また、Z-L-YXの連結基Lの連結反応 50

は、アミド結合生成反応、及びエステル結合生成反応をはじめとする結合生成反応は、有機化学において知られている方法を利用することができる。これらの合成反応については、例えば日本化学会編、新実験化学講座14、有機化合物の合成と反応、I-V巻、丸善、東京(1977年)、小方芳郎、有機反応編、丸善、東京(1962年)、L. F. Fieser, M. Fieser, Advanced Organic Chemistry, 丸善、東京(1962年)など、多くの有機化学の成書を参考にすることができる。

【0092】本発明の一般式(I)で表される化合物は、単独で用いても良いが、他の分光増感色素と併用した場合がより好ましい。

【0093】次に本発明のハロゲン化銀写真感光材料について詳しく説明する。本発明の一般式(I)で表される化合物は単独又は他の増感色素と組み合わせてハロゲン化銀写真感光材料に用いることができる。

【0094】本発明の化合物(又、その他の増感色素についても同様)を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製の如何なる工程中であってもよい。例えば、米国特許2, 735, 766号、同3, 628, 960号、同4, 183, 756号、同4, 225, 666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または/及び脱塩前の時期、脱塩工程中及び/または脱塩後から化学熟成の開始前迄の時期、特開昭58-113920号等に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布迄の時期の乳剤が塗布される前なら如何なる時期、工程に於いて添加されても良い。また、米国特許4, 225, 666号、特開昭58-7629号等に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加しても良く、分割して添加する化合物及び化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されても良い。

【0095】本発明の化合物の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが0.2~1.3  $\mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量がより好ましい。

【0096】本発明の化合物は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒

などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、このメチン化合物の添加方法としては米国特許第3, 469, 987号などに記載のごとき、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号などに記載のごとき、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第3, 822, 135号に記載のごとき、界面活性剤にメチン化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭50-80826号に記載のごとき、メチン化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第2, 912, 343号、同3, 342, 605号、同2, 996, 287号、同3, 429, 835号などに記載の方法も用いられる。

【0097】本発明における分光増感において有用な強色増感剤は、例えば米国特許3, 511, 664号、同3, 615, 613号、同3, 615, 632号、同3, 615, 641号、同4, 596, 767号、同4, 945, 038号、同4, 965, 182号、同4, 965, 182号等に記載のピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物などであり、その使用法に関しても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0098】本発明のハロゲン化銀感光材料に使用しうるハロゲン化銀は、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれであってもよい。好ましいハロゲン化銀は臭化銀、塩臭化銀、沃塩臭化銀、または特開平2-42号に記載されている高塩化銀である。また、以下に感光材料の構成、処理などについて述べるが、特開平2-42号に記載の構成、処理は特に高塩化銀において好ましく用いられる。また、特開昭63-264743号に記載の構成、処理は特に塩臭化銀において好ましく用いられる。

【0099】ハロゲン化銀粒子は内部と表層とが異なる相をもっている、均一な相から成っていてもよい。また潜像が主として表面に形成されるような粒子（例えばネガ型感光材料）でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子（例えば、内部潜像型感光材料）、または予めかぶらせた粒子（例えば直接ポジ型感光材料）であってもよい。前記の種々のハロゲン組成、晶癖、粒子内構造、形状および分布を有するハロゲン化銀粒子は、各種用途の感光性写真材料（要素）に於て使用される。

【0100】写真感光材料中のハロゲン化銀粒子は、立方体、14面体、菱12面体のような規則的(regular)

な結晶体を有するものでもよく、また球状、平板状などのような変則的(irregular)な結晶形をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形をもつものでもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成ってもよい。

【0101】本発明の写真感光材料においては、乳剤層を形成するハロゲン化銀粒子のアスペクト比が3以上100以下である場合が好ましい。ここでのアスペクト比が3以上100以下であるとは、アスペクト比(ハロゲン化銀粒子の円相当直径/粒子厚み)が3以上100以下のハロゲン化銀粒子が乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上存在することを意味する。アスペクト比は好ましくは3以上20以下、最も好ましくは4以上12以下である。平板状粒子はガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering), 第14巻、248~257頁(1970年); US4, 434, 226号、同4, 414, 310、同4, 433, 048、同4, 439, 520及びGB2, 112, 157に記載の方法により簡単に調整できる。本発明の写真感光材料においては、その存在率が70%以上、特に好ましくは85%以上である。

【0102】本発明の化合物は、増感剤、増感色素、フィルター、アンチハレーションあるいはイラジエーション防止等の目的で下記の如き用途の感光材料に用いられる。これらの色素は感光性乳剤層以外に、中間層、保護層、バック層など所望の層に添加できる。本発明の化合物は、種々のカラー及び白黒用のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる。さらに詳しくは、カラーポジ用感光材料、カラーペーパー用感光材料、カラーネガ用感光材料、カラー反転用感光材料(カプラーを含む場合もあり、含まぬ場合もある)、直接ポジ用ハロゲン化銀写真感光材料、製版用写真感光材料(例えばリスフィルム、リスデュープフィルムなど)、陰極線管ディスプレイ用感光材料、X線記録用感光材料(特にスクリーンを用いる直接及び間接撮影用材料)、銀塩拡散転写プロセス(Silver Salt diffusion transfer process)に用いられる感光材料、カラー拡散転写プロセスに用いる感光材料、ダイ・トランスファー・プロセス(imhibition process)に用いる感光材料、銀色素漂白法に用いる感光材料、熱現像用感光材料等に用いられる。

【0103】本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、ビー・グラフキデス(P. Glafkides)著「シミー・エ・フィジーク・フォトグラフィック(Chimie et Physique Photographique)」(ポールモンテル(Paul Montel)社刊、1967年)、ジー・エフ・デフェイン(G. F. Duffin)著「フォトグラフィック・エマルジョン・ケミストリー(Photographic Emulsion Chemistry)」(ザ・フォーカルプレス(The Focal Press)刊、1966年)、ヴィ・エル・ツエリクマンら(V. L. Zelikan et al.)著「メーカー・アンド・コーティング・フォトグラフィック・エマルジョン(Making and Coating Photographic Emul

sion) 」（ザ・フォーカルプレス (The Focal Press) 刊、1964年）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0104】またハロゲン化銀粒子の形成時には粒子の成長をコントロールするためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、ロダンカリ、ロダンアンモン、チオエーテル化合物（例えば米国特許第3,271,157号、同3,574,628号、同3,704,130号、同4,297,439号、同4,276,374号など）、チオン化合物（例えば特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号など）、アミン化合物（例えば特開昭54-100717号など）などを用いることができる。ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。本発明に用いられる内部潜像型ハロゲン化銀乳剤としては例えば米国特許2,592,250号、同3,206,313号、同3,447,927号、同3,761,276号、及び同3,935,014号等に記載があるコンバージョン型ハロゲン化銀乳剤、コア/シェル型ハロゲン化銀乳剤、異種金属を内蔵させたハロゲン化銀乳剤を挙げることができる。

【0105】ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感される。化学増感のためには、例えば、エイチ・フリーザー (H. Frieser) 編「ディ・グランドラーゲン・デア・フォトグラフィッシェン・プロツェッセ・ミット・ジルベルハロゲニデン (Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden)」、アカデミッシェ・フェアラース社 (Akademische Verlagsgesellschaft) 社、(1968年) 675~734頁に記載の方法を用いることができる。すなわち、活性ゼラチンや銀と反応し得る硫黄を含む化合物（例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類）を用いる硫黄増感法；セレン増感法；還元性物質（例えば、第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を用いる還元増感法；貴金属化合物（例えば、金錯塩のほか、Pt、Ir、Pdなどの周期律表VIII族の金属の錯塩）を用いる貴金属増感法等を単独または組合せて用いることができる。

【0106】本発明に用いられる写真感光材料には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類たとえば米国特許第3,954,478号、同4,942,721号、特開昭59-191032号などに記載されているベンゾチアゾリウム塩、また特公昭59-26731号に記載されているその開環体、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール

ル類、ベンズイミダゾール類（特にニトロまたはハロゲン置換体）；ヘテロ環メルカプト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）、メルカプトピリミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類；チオケトン化合物たとえばオキサゾリンチオン；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフィン酸；特開昭62-87957号に記載されているアセチレン化合物等；などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

【0107】本発明のハロゲン化銀写真感光材料はシアンカブラー、マゼンタカブラー、イエローカブラーなどのカラーカブラー及びカブラーを分散する化合物を含むことができる。すなわち発色現像処理において芳香族1級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによって発色しうる化合物を含んでもよい。例えば、マゼンタカブラーとして、5-ピラゾロンカブラー、ピラゾロベンズイミダゾールカブラー、シアノアセチルマロンカブラー、開鎖アシルアセトニトリルカブラー等があり、イエローカブラーとして、アシルアセトアミドカブラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）等があり、シアンカブラーとして、ナフトールカブラーおよびフェノールカブラー等がある。これらのカブラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散のものが望ましい。カブラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また色補正の効果をもつカラーカブラー、あるいは現像にともなって現像抑制剤を放出するカブラー（いわゆるDIRカブラー）であってもよい。またDIRカブラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であって現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

【0108】本発明の写真感光材料には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類などを含んでもよい。本発明のハロゲン化銀感光材料にはフィルター染料として、あるいはイラジェーション防止その他の種々の目的で、本発明のメチン化合物以外に、種々の染料を含んでもよい。この様な染料には、例えば英国特許第506,385号、同1,177,429号、同1,311,884号、同1,33

8, 799号、同1, 385, 371号、同1, 46  
7, 214号、同1, 433, 102号、同1, 55  
3, 516号、特開昭48-85130号、同49-1  
14420号、同52-117123号、同55-16  
1233号、同59-111640号、特公昭39-2  
2069号、同43-13168号、同62-2735  
27号、米国特許第3, 247, 127号、同3, 46  
9, 985号、同4, 078, 933号等に記載された  
ピラゾロン核やバルビツール酸核を有するオキソノール  
染料、米国特許第2, 533, 472号、同3, 37 10  
9, 533号、英国特許第1, 278, 621号、特開  
平1-134447号、同1-183652号等記載さ  
れたその他のオキソノール染料、英国特許第575, 6  
91号、同680, 631号、同599, 623号、同  
786, 907号、同907, 125号、同1, 04  
5, 609号、米国特許第4, 255, 326号、特公  
昭59-211043号等に記載されたアゾ染料、特開  
昭50-100116号、同54-118247号、英  
国特許第2, 014, 598号、同750, 031号等  
に記載されたアゾメチン染料、米国特許第 20  
2, 533, 009号、同2, 688, 541号、同  
2, 538, 008号、英国特許第584, 609号、  
同1, 210, 252号、特開昭50-40625号、  
同51-3623号、同51-10927号、同54-  
118247号、特公昭48-3286号、同59-3  
7303号等に記載されたアリーリデン染料、特公昭2  
8-3082号、同44-16594号、同59-28  
898号等に記載されたスチリル染料、英国特許第44  
6, 583号、同1, 335, 422号、特開昭59- 30  
228250号等に記載されたトリアリアルメタン染  
料、英国特許第1, 075, 653号、同1, 153,  
341号、同1, 284, 730号、同1, 475, 2  
28号、同1, 542, 807号等に記載されたメロシ  
アニン染料、米国特許第2, 843, 486号、同3,  
294, 539号、特開平1-291247号等に記載  
されたシアニン染料などが挙げられる。

【0109】このような染料の拡散を防止するために以  
下の方法を用いることができる。例えば、解離したアニ  
オン性染料と反対の電荷をもつ親水性ポリマーを媒染剤 40  
として層に共存させ、染料分子との相互作用によって染  
料を特定層中に局在化させる方法が、米国特許2, 54  
8, 564号、同4, 124, 386号、同3, 62  
5, 694号等に開示されている。また、水に不溶性の  
染料固体を用いて特定層を染色する方法が、特開昭56  
-12639号、同55-155350号、同55-1  
55351号、同63-27838号、同63-197  
943号、欧州特許第15, 601号等に記載されてい  
る。また、染料が吸着した金属塩微粒子を用いて特定層  
を染色する方法が米国特許第2, 719, 088号、同 50

2, 496, 841号、同2, 496, 843号、特開  
昭60-45237号等に記載されている。

【0110】本発明の写真感光材料には塗布助剤、帯電  
防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止および写真特  
性改良（たとえば現像促進、硬調化、増感）など種々の  
目的で種々の界面活性剤を含んでもよい。本発明を実施  
するに際しては、その他添加剤がハロゲン化銀乳剤また  
は他の親水性コロイドと共に用いられる、例えば、退色  
防止剤、無機もしくは有機の硬膜剤、色カブリ防止剤、  
紫外線吸収剤、媒染剤、可塑剤、ラテックスポリマー、  
マツト剤などを挙げることができる。具体的には、リサ  
ーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) Vol.  
176 (1978, XI)、D-17643などに記載さ  
れている。また、本発明に用いられる写真感光材料に  
は、保護コロイドとしてゼラチン等の親水性ポリマーが  
用いられる。完成 (finished) ハロゲン化銀乳剤等は、  
適切な支持体、例えばバライタ紙、レジコート紙、合  
成紙、トリアセートフィルム、ポリエチレンテレフタ  
レートフィルム、その他のプラスチックベースまたはガ  
ラス板の上に塗布される。

【0111】写真像を得るための露光は通常の方法を用  
いて行なえばよい。すなわち、自然光 (日光)、タング  
ステン電灯、蛍光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素  
アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライング  
スポットなどの公知の多種の光源をいずれでも用いるこ  
とができる。露光時間は通常カメラで用いられる1/1  
000秒から1秒の露光時間はもちろん、1/1000  
秒より短い露光、たとえばキセノン閃光灯や陰極線管を  
用いた1/10<sup>4</sup> ~ 1/10<sup>6</sup> 秒の露光を用いることも  
できるし、1秒より長い露光を用いることもできる。必  
要に応じて色フィルターで露光に用いられる光の分光組  
成を調節することができる。露光にレーザー光を用いる  
こともできる。また電子線、X線、γ線、α線などによ  
って励起された蛍光体から放出する光によって露光され  
てもよい。本発明を用いて作られる感光材料の写真処理  
には、例えばリサーチ・ディスクロージャー (Research  
Disclosure) 176号第28~30頁 (RD-1764  
3) に記載されているような、公知の方法及び公知の処  
理液のいずれをも適用することができる。この写真処理  
は、目的に応じて、銀画像を形成する写真処理 (黒白写  
真処理)、あるいは色素像を形成する写真処理 (カラー  
写真処理) のいずれであってもよい。処理温度は普通1  
8℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度  
または50℃を越える温度としてもよい。

【0112】本発明で用いてもよい磁気記録を担持した  
ハロゲン化銀写真感光材料 (以下「感材」ともいう。) は、特開平6-35118号、特開平6-17528  
号、発明協会公開技報94-6023に詳細に記載され  
る予め熱処理したポリエステルの薄層支持体、例えば、  
ポリエチレン芳香族ジカルボキシレート系ポリエステル

41

支持体で、 $50\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、より好ましくは $80\sim115\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $85\sim105\mu\text{m}$ を $40^\circ\text{C}$ 以上、ガラス転移温度以下の温度で $1\sim1500$ 時間熱処理（アニール）し、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭45-3828号記載の紫外線照射、特公昭48-5043号、特開昭51-131576号等に記載のコロナ等の表面処理し、USP5, 326, 689号に記載の下塗りを行い必要に応じUSP2, 761, 791に記載された下引き層を設け、特開昭59-23505号、特開平4-195726号、特開平6-59357号記載の強磁性体粒子を塗布すれば良い。なお、上述した磁性層は特開平4-124642号、特開平4-124645号に記載されたストライプ状でも良い。更に、必要に応じ、特開平4-62543号の帯電防止処理をし、最後にハロゲン化銀乳剤を塗布した物を用いる。ここで用いるハロゲン化銀乳剤は特開平4-166932号、特開平3-41436号、特開平3-41437号を用いる。こうして作る感材は特公平4-86817号記載の製造管理方法で製造し、特公平6-87146号記載の方法で製造データを記録するのが好ましい。その後、またはその前に、特開平4-125560号に記載される方法に従って、従来の135サイズよりも細幅のフィルムにカットし、従来より小さいフォーマット画面にマッチするようにパーフォレーションを小フォーマット画面当たり片側2穴せん孔する。こうして出来たフィルムは特開平4-157459号のカートリッジ包装体や特開平5-210202号実施例の図9記載のカートリッジ、またはUSP4, 221, 479号、フィルムパトローネやUSP4, 834, 306号、US4, 834, 366号、USP5, 226, 613号、USP4, 846, 418号記載のカートリッジに入れて使用する。ここで用いるフィルムカートリッジまたはフィルムパトローネはUSP4, 848, 693号、USP5, 317, 355号の様にベロが収納できるタイプが光遮光性の観点で好ましい。さらには、USP5, 296, 886号の様なロック機構を持ったカートリッジやUSP5, 347, 334号に記載される使用状態が表示されるカートリッジ、二重露光防止機能を有するカートリッジが好ましい。また、特開平6-85128号に記載の様にフィルムを単にカートリッジに差し込むだけで容易にフィルムが装着されるカートリッジを用いても良い。こうして作られたフィルムカートリッジは次に述べるカメラや現像機、ラボ機器を用いて合目的に撮影、現像処理、色々な写真の楽しみ方に使用できる。例えば、特開平6-8886号、特開平6-99908号に記載の簡易装填式のカメラや特開平6-57398号、特開平6-101135号記載の自動巻き上げ式カメラや特開平6-205690号に記載の撮影途中でフィルムの種類を取り出し交換できるカメラや特開平

42

5-293138号、特開平5-283382号に記載の撮影時の情報、例えば、パノラマ撮影、ハイヴィジョン撮影、通常撮影（プリントアスペクト比選択の出来る磁気記録可能）をフィルムに磁気記録出来るカメラや特開平6-101194号に記載の二重露光防止機能を有するカメラや特開平5-150577号に記載のフィルム等の使用状態表示機能の付いたカメラなどを用いるとフィルムカートリッジ（パトローネ）の機能を充分発揮できる。この様にして撮影されたフィルムは特開平6-222514号、特開平6-222545号に記載の自現機で処理するか、処理の前または最中または後で特開平6-95265号、特開平4-123054号に記載のフィルム上の磁気記録の利用法を用いても良いし、特開平5-19364号記載のアスペクト比選択機能を利用しても良い。現像処理する際シネ型現像であれば、特開平5-119461号記載の方法でスブライスして処理する。また、現像処理する際または後、特開平6-148805号記載のアッタチ、デタッチ処理する。こうして処理した後で、特開平2-184835号、特開平4-186335号、特開平6-79968号に記載の方法でカラーペーパーへのバックプリント、フロントプリントを経てフィルム情報をプリントへ変換しても良い。更には、特開平5-11353号、特開平5-232594号に記載のインデックスプリント及び返却カートリッジと共に顧客に返却しても良い。

【0113】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0114】実施例1

(1) 乳剤の調製

平均分子量15000のゼラチンを含む水溶液（水1200ml、ゼラチン7.0g、KBr4.5gを含む）を $30^\circ\text{C}$ に保って攪拌しながら、1.9M  $\text{AgNO}_3$ 水溶液と1.9M KBr水溶液を25ml/minで70秒間のダブルジェット法により添加して平板状粒子の核を得た。この乳剤の内400mlを種晶とし、これに不活性ゼラチン水溶液650ml（ゼラチン20g、KBr1.2gを含む）を添加して $75^\circ\text{C}$ に昇温し、40分間熟成した。そして $\text{AgNO}_3$ 水溶液（ $\text{AgNO}_3$ 1.7gを含む）を1分30秒間かけて添加し、続いて $\text{NH}_4\text{NO}_3$ （50wt%）水溶液7.0mlと $\text{NH}_3$ （25wt%）7.0mlを添加し、さらに40分間熟成した。

【0115】次に乳剤を $\text{HNO}_3$ （3N）でpH7にしてKBr1.0gを添加した後、1.9M  $\text{AgNO}_3$ 水溶液366.5mlとKBr水溶液を、続いて1.9M  $\text{AgNO}_3$ 水溶液53.6mlとKBr（KIを33.3mol%含む）水溶液を、そして1.9M  $\text{AgNO}_3$ 水溶液160.5mlとKBr水溶液をpAgを7.9に保ちながら添加して、乳剤1を得た。

【0116】得られた乳剤1は、中間殻に沃化銀含有率

43

が最も高い領域を有する三重構造粒子であり、アスペクト比の平均が2.8であり、アスペクト比3以上の平板状粒子の全投影面積に占める割合は26%であった。粒子サイズの変動係数は7%であり、粒子サイズの平均は球相当径で0.98 $\mu$ mであった。

【0117】乳剤1を通常のプロキュレーション法により脱塩後、銀1molに対して増感色素を添加し、その存

44

在下で金・硫黄・セレン増感を最適に行った。

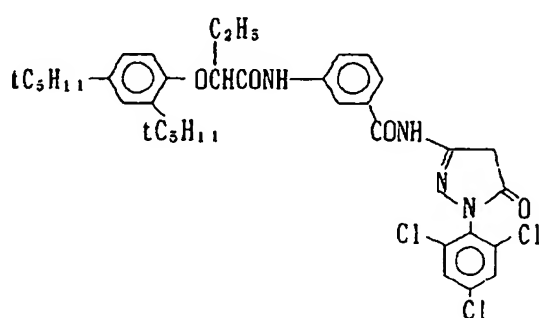
【0118】(2)塗布試料の作製

下塗り層を設けてあるトリアセチルセルロースフィルム支持体に、表1に示すような乳剤層および保護層を塗布し、試料101~115を作成した。

【0119】

【表1】

表1 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層	
・乳剤・・・乳剤1 (使用色素は表2参照)	
(銀 $2.1 \times 10^{-2}$ モル/ $m^2$ )	
・カプラー ( $1.5 \times 10^{-3}$ モル/ $m^2$ )	
	
・トリクレジルフォスフェート	(1.10 g/ $m^2$ )
・ゼラチン	(2.30 g/ $m^2$ )
(2) 保護層	
・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-	
トリアジンナトリウム塩	(0.08 g/ $m^2$ )
・ゼラチン	(1.80 g/ $m^2$ )

【0120】これらの試料にセンシトメトリ用露光

た。

(1/100秒)を与え、下記のカラー現像処理を行っ

【0121】

処 理 方 法				
工程	処理時間	処理温度	補 充 量	タンク容量
発色現像	2分45秒	38℃	33ml	20リットル
漂 白	6分30秒	38℃	25ml	40リットル
水 洗	2分10秒	24℃	1200ml	20リットル
定 着	4分20秒	38℃	25ml	30リットル
水洗(1)	1分05秒	24℃	(2) から (1) へ の向流配管方式	10リットル
水洗(2)	1分00秒	24℃	1200ml	10リットル
安 定	1分05秒	38℃	25ml	10リットル
乾 燥	4分20秒	55℃		

補充量は35mm巾 1m長さ当たり

次に、処理液の組成を記す。

(発色現像液)	母液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0	3.2



45		46
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5 mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	2.8
4-〔N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルア ミノ〕-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	10.05	10.05
(漂白液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0	11.0
臭化アンモニウム	140.0	160.0
硝酸アンモニウム	30.0	35.0
アンモニア水 (27%)	6.5ml	4.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	6.0	5.7
(定着液)	母液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	0.5	0.7
亜硫酸ナトリウム	7.0	8.0
重亜硫酸ナトリウム	5.0	5.5
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (70%)	170.0ml	200.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	6.7	6.6
(安定液)	母液 (g)	補充液 (g)
ホルマリン (37%)	2.0ml	3.0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル エーテル (平均重合度 10)	0.3	0.45
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05	0.08
水を加えて	1.0リットル	1.0 リットル
pH	5.8-8.0	5.8-8.0

【0122】処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定し、フレッシュ感度、被りを評価した。感度は被り濃度より0.2高い濃度を与える露光量の逆数で定義し、各試料の感度は試料101の値を100とした相対値で

表した。各試料に使用した乳剤およびメチン化合物種と各試料の感度の結果を後掲の表2に示す。

【0123】

【表2】



47

48

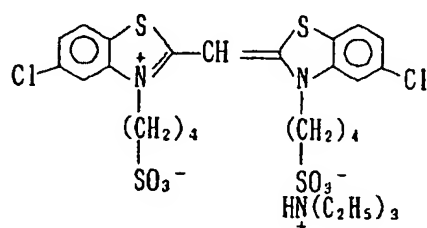
試料 No.	増感 <sup>1)</sup> 色素	一般式(1) の化合物と 添加量 mol/molAg	フラッシュ感度	被り	備考
101	—	—	100(基準)	0.26	比較
102	—	(51) $0.4 \times 10^{-4}$	198	0.26	本発明
103	SD-1	—	155	0.24	比較
104	"	(1) $0.4 \times 10^{-4}$	300	0.24	本発明
105	"	(4) "	298	0.25	"
106	"	(51) "	285	0.26	"
107	"	(54) "	283	0.25	"
108	SD-2	—	170	0.26	比較
109	"	(12) $0.4 \times 10^{-4}$	340	0.26	本発明
110	"	(64) "	331	0.25	"
111	SD-3	—	165	0.25	比較
112	"	(13) $0.4 \times 10^{-4}$	335	0.25	本発明
113	"	(14) "	330	0.25	"
114	"	(15) "	321	0.25	"
115	"	(63) "	315	0.25	"

<sup>1)</sup>  $4 \times 10^{-4}$  mol/molAg

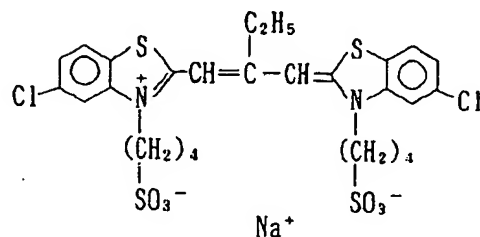
【0124】

【化33】

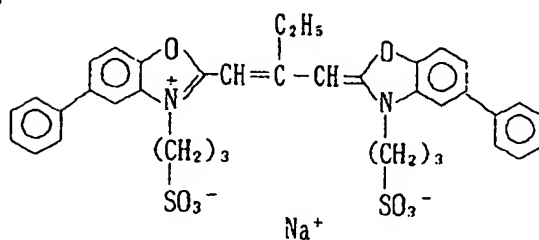
SD-1



SD-2



SD-3



49

【0125】表2より、本発明の化合物は比較化合物に比べ、フレッシュ感度が高いことが分かる。

#### 【0126】実施例2

特開平8-29904号の実施例5の乳剤Dと同様に平板状沃臭化銀乳剤を調製して、乳剤2とした。多層カラー感光材料は特開平8-29904号の実施例5の試料101に従い同様に作製した。特開平8-29904号の実施例5の試料101における第5層の乳剤Dを乳剤2に置き換え、 $E \times S-1$ 、2、3を増感色素(SD-2) ( $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) と(SD-2) ( $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ )、(I2) ( $0.4 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) に置き換えた試料を試料201および試料202とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平8-29904号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてシアン濃度測定を行なった。感度はかぶり濃度+0.2の相対値で表示した。その結果、比較試料201の感度100(基準)に対して、本発明の試料202は195と高感度であった。

#### 【0127】実施例3

特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、分光増感色素を増感色素(SD-1) ( $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) もしくは増感色素(SD-1) ( $8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) + (I) ( $0.8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) に置き換えたことのみ異なる14面体状沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤301および302とした。また、特開平7-92601号の実施例1の乳剤1とは、2回目のダブルジェット中の銀電位を+65mVから+115mVに変更したこと、分光増感色素を増感色素(SD-1) ( $8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) もしくは増感色素(SD-1) ( $8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) + (I) ( $0.8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) に置き換えたことのみ異なる立方体沃臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤303および304とした。多層カラー感光材料は特開平7-92601号の実施例4の試料401に従い同様に作製した。特開平7-92601号の実施例4の試料401の第15層の乳剤Jを乳剤301もしくは乳剤302に変更した試料を試料311および試料312とした。同様に、同実施例の第15層の乳剤Jを乳剤303もしくは乳剤304に変更した試料を試料313および試料314とした。こうして得た試料の感度評価を行なった。特開平7-92601号の実施例4と同様に1/50秒の露光とカラー反転現像処理してイエロー濃度測定を行なった。感度は十分な露光を与えて得られる最低濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、比較試料311の感度を100とする相対値として示した。その結果、本発明の試料312の感度は185と高感度であった。また、同様に比較試料313の感度を100としたとき、本発明の試料314の感度は193と高感度であった。

50

#### 【0128】実施例4

特開平5-313297号の実施例1の乳剤1および乳剤5と同様に八面体臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤および六角平板状臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤を調製して、これを乳剤401および乳剤402とした。カラー拡散転写写真フィルムは特開平5-313297号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平5-313297号の実施例1の試料101の第11層の乳剤-2と増感色素(2)を乳剤401と増感色素(SD-3) ( $9 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) もしくは増感色素(SD-3) ( $9 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) + (I3) ( $0.9 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) に置き換えて、試料411および試料412とした。同様に同実施例の試料101の第11層の乳剤-2と増感色素(2)を乳剤402と増感色素(SD-3) ( $8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) もしくは増感色素(SD-3) ( $8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) + (I3) ( $0.8 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) に置き換えて、試料413および試料414とした。こうして得た試料の感度を調べるために、特開平5-313297号の実施例1と同様の露光と処理工程と処理液を用いて処理し、転写濃度をカラー濃度計で測定した。感度は濃度1.0の相対値で表示した。比較の試料411の感度を100としたとき本発明の試料412の感度は195と高感度であり、また比較の試料413の感度を100としたとき本発明の試料414の感度は205と高感度であった。

#### 【0129】実施例5

特開平4-142536号の実施例2の乳剤Fとは、赤感性増感色素(S-1)を硫黄増感前に添加しないこと、トリエチルチオ尿素の硫黄増感に加えて、塩化金酸も併用して最適に金硫黄増感したこと、金硫黄増感後、増感色素(SD-2) ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) (本発明の比較色素) もしくは増感色素(SD-2) ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) + (I2) ( $0.2 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) を添加したことのみ異なる塩臭化銀乳剤を調製して、これを乳剤501および502とした。多層カラー印刷紙は特開平6-347944号の実施例1の試料20に従い同様に作製した。特開平6-347944号の実施例1の試料20における第1層の乳剤を乳剤501もしくは乳剤502に変更した試料を試料511および試料512とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/10秒露光を与え、特開平6-347944号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理を行なった。その結果、比較試料511の感度を100としたとき本発明の試料512の感度は205と高感度であった。

#### 【0130】実施例6

特開平8-122954号の実施例1の乳剤Aと同様に平板状塩化銀乳剤を調製して、同実施例の化学増感(B)とは、増感色素-1、2を増感色素(SD-3) ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) もしくは増感色素(SD-3) ( $2 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) + (I4) ( $0.2 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ ) に置き換え添加し

51

たことのみ異なる化学増感を行い、これを乳剤601および乳剤612とした。塗布試料は特願平7-232036号の実施例1の乳剤を乳剤601もしくは乳剤602に置き換え、同実施例と同様に支持体上に乳剤層と表面保護層とを組合せて同時押し出し法により両面に塗布し、これを試料611および試料612とした。片面当たりの塗布銀量は $1.75\text{ g/m}^2$ とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士写真フイルム(株)社製のXレイオルソスクリーンHGMを使用して両側から0.05秒の露光を与え、特願平7-232036号の実施例1と同様に自動現像機と処理液を用いて処理した。感度はかぶり+0.1の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し試料611の感度を100として他を相対値で表した。その結果、本発明の試料612の感度は201と高感度であった。露光時に使用したXレイオルソスクリーンHGMのかわりにHR-4もしくはHGHで露光しても同様の効果が得られた。

#### 【0131】実施例7

特願平7-146891号の実施例2の乳剤Dとは、増感色素-2および3を添加しないことのみ異なる平板状塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤701とした。塗布試料は特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fと増感色素-1を乳剤701と増感色素(SD-3) ( $5 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ )もしくは増感色素(SD-3) ( $5 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ ) + (15) ( $0.5 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ )に置き換えて、試料711および試料712とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと緑色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フイルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料711の感度を100とした。本発明の試料712の感度は199と高感度であった。

#### 【0132】実施例8

特願平7-146891号の実施例3の乳剤Fと同様に八面体塩

52

化銀乳剤を調製して、これを乳剤層801とした。塗布試料は特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fと増感色素-1を乳剤801と増感色素(SD-1) ( $5 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ )もしくは増感色素(SD-1) ( $5 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ ) + (1) ( $0.5 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ )に置き換えて、試料811および試料812とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと青色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フイルムCN16処理を行い写真性を比較した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料811の感度を100とした。本発明の試料812の感度は201と高感度であった。

#### 【0133】実施例9

特開平7-159950号の実施例1の乳剤Eと同様に沃臭化銀乳剤を調製して乳剤9とした。多層カラー感光材料は特開平7-159950号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平7-159950号の実施例1の試料101における第10層の乳剤Eを乳剤9に置き換え、E x S-3を増感色素(SD-3) ( $9.8 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ )もしくは(SD-3) ( $9.8 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ ) + (63) ( $0.1 \times 10^{-4}\text{ mol/mol Ag}$ )に置き換え試料901および試料902とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フイルム株式会社)の光に光学ウェッジと緑色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特開平7-159950号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をして、マゼンタ濃度測定を行なった。

【0134】感度はかぶり+0.2の相対値で表示した。その結果、比較試料901の感度100(基準)に対して本発明の試料902の感度は183と高感度であった。

#### 【0135】

【発明の効果】本発明により、高画質で高感度のハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成9年12月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

40

【補正内容】

【0076】

【化21】

